BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



EP04/13441

5 × LEB 5002

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 56 334.2

Anmeldetag:

28. November 2003

Anmelder/Inhaber:

Sachtleben Chemie GmbH, 47198 Duisburg/DE

Bezeichnung:

Thermoplastische, polymere Werkstoffe mit hoher

IR-Absorption, Verfahren zu deren Herstellung und

deren Verwendung

IPC:

C 08 K, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

> München, den 7. Februar 2005 **Deutsches Patent- und Markenamt** Der Präsident Im Auftrag

> > HOIS

JEST AVAILABLE COPY

15

20

25

Thermoplastische, polymere Werkstoffe mit hoher IR-Absorption, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft thermoplastische, polymere Werkstoffe mit hoher IR-Absorption, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Um thermoplastische, polymere Werkstoffe (z.B. Polyester, wie Polyethylenterephthalat (PET)) in ihre bestimmungsgemäße Form zu bringen, werden die Werkstoffe oftmals erhitzt, wobei diese erweichen und damit formbar werden.

Als Beispiel sei die bekannte Verwendung von PET-Zusammensetzungen als Verpackungsmaterial in Form von Folien, Flaschen und anderen Behälterformen angeführt. Zur Ausformung von PET-Flaschen wird das Polymer üblicherweise in Granulatform dem Prozess zugeführt. Das Granulat ("PET-Chips") wird zunächst in Extrudern aufgeschmolzen und über Spritzgussverfahren zu sogenannten Vorformlingen (Preforms) verarbeitet. In einem weiteren Verfahrensschritt werden diese Vorformlinge über das Streckblasverfahren in die endgültige Flaschenform gebracht. Um die plastische Umformung der Vorform zu einer gebrauchsfähigen Flasche durchführen zu können, ist es erforderlich, die Vorform auf eine Temperatur oberhalb des Glaspunkts und unterhalb des Schmelzpunktes des Polyesters zu erwärmen. Für PET erfolgt die Erwärmung typischerweise auf eine Temperatur von 105 °C. Die Erwärmung kann z.B. dadurch erfolgen, dass die Vorformlinge mit dem Licht eines schwarzen Strahlers (Strahlertemperatur 500 °K bis 3000 °K, z.B. aus kommerziell verfügbaren Quartz-IR-Lampenstrahlern) bestrahlt werden. Allerdings weisen z.B. Polyester-Polymere nur für einige bestimmte Wellenlängenbereiche des IR-Spektrums eine Absorption und deswegen nur eine geringe Aufnahme der zur Verfügung gestellten Energie auf.

In der US Patentschrift 6197851 wird vorgeschlagen, einem Polymer für die Herstellung von Flaschen nach dem Streckblasverfahren mindestens eine organische oder Organometall- Verbindung zuzusetzen, die Licht im Wellenlängenbereich 700 bis 1200 nm mindestens doppelt so stark absorbiert wie im

Wellenlängenbereich 400 bis 700 nm. Damit soll das Absorptionsvermögen und somit die Energieaufnahme des Polymers für NIR- und IR-Strahlung erhöht werden. Von Nachteil der angegebenen organischen Verbindungen ist, dass diese nur relativ aufwändig hergestellt werden können und dementsprechend teuer sind.

Die US-Patentschriften 4408004 und 4535118 nennen als geeigneten absorptionswirksamen Zusatzstoff Graphit oder Carbon Black mit der zusätzlichen Anforderung, dass die Partikelgröße wie auch die maximale Zusatzmenge in einem eng kontrollierten Bereich gehalten werden müssen, um die optische Klarheit der resultierenden Flaschen hinreichend aufrecht zu erhalten bzw. keine inakzeptable Graufärbung zu bewirken. Allerdings hat Carbon Black eine deutlich höhere Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich als im Bereich 700 bis 1500 nm, was von Nachteil hinsichtlich der unter Verfärbungsgesichtspunkten maximal einsetzbaren Zugabemenge ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und insbesondere thermoplastische, polymere Werkstoffe bereitzustellen, die sich durch Bestrahlung mit NIR- und/oder IR-Licht auf einfache und wirtschaftliche Weise soweit erwärmen lassen, dass eine weitere formgebende Verarbeitung möglich ist.

Gelöst wird die Aufgabe durch thermoplastische, polymere Werkstoffe mit hoher IR-Absorption, die mindestens ein anorganisches Metallphosphat der allgemeinen Formel $Me_x(PO_4)_y(OH)_z$ enthalten, wobei Me aus einem oder mehreren Elementen der Gruppe Cu, Fe, Mn, Sb, Zn, Ti, Ni, Co, V, Mg, Bi, Be, Al, Ce, Ba, Sr, Na, K, Ge, Ga, Ca, Cr, In oder Sn besteht, und wobei x, y und z sind und x Werte von 1 bis 18, y Werte von 1 bis 12 und z Werte von 0,2 bis 10 einnimmt und das anorganische Metallphosphat gegebenenfalls noch Kristallwasser enthalten kann.

10

15

25

Es wurde gefunden, dass derartige thermoplastische, polymere Werkstoffe eine hohe IR-Absorption aufweisen, ohne dass den Polymeren organische oder metallorganische Stoffe zugegeben wurden. Überraschend sind die rein anorganischen und relativ leicht herzustellenden Verbindungen, bzw. leicht zu gewinnenden Minerale der angegebenen allgemeinen Formel Me_x(PO₄)_y(OH)_z in der Lage, in den Polymeren eine hohe IR-Absorption zu bewirken. Unter "hoher" IR-Absorption ist dabei zu verstehen, dass die Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich 400 bis 700 nm nicht merklich beeinträchtigt wird und die Absorption im Wellenlängenbereich 700 bis 1500 nm deutlich höher als im sichtbaren Bereich liegt; z.B. ist die Absorption eines solchen Polymers bei einer Wellenlänge von 1100 nm mindestens doppelt so hoch ist wie die Absorption bei 600 nm.

Als thermoplastische, polymere Werkstoffe können eingesetzt werden: Polyester (wie Polyethylenterephthalat (PET), Polytrimethylenterephthalat (PTT), Polybutylenterephthalat (PBT), Polyethylennaphthalat (PEN)), Polyalkylene (wie Polyethylen (PE), Polypropylen (PP)), Vinylpolymere (wie Polyvinylchlorid (PVC)), Polyamide, Polyacetale, Polyacrylate (wie Polymethylmethacrylat (PMMA)), Polycarbonate, Polystyrole, Polyurethane, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS), Halogenhaltige Polyalkylene, Polyarylenoxide oder Polyarylensulfide.

Bevorzugt weisen in obiger Formel x, y und z folgende Werte auf: x = (1 ... 5), y = (1 ... 4) und z = (0,2 ... 5). Als anorganische Metallphosphate mit der allgemeinen Formel $Me_x(PO_4)_y(OH)_z$ können phosphathaltige Verbindungen der Dana-Classification VII - 41 und VII - 42 eingesetzt werden. Die Dana-Classification ist beschrieben in: Dana's New Mineralogy, Eighth Edition, by Richard V. Gaines, H. Catherine Skinner, Eugene E. Foord, Brian Mason, and Abraham Rosenzweig, with sections by Vandall T. King, Illustrations by Eric Dowty, (ISBN: 047119310-0) Copyright © 1997, John Wiley & Sons, Inc.

Bevorzugt enthalten die anorganischen Metallphosphate eines oder mehrere der Elemente Cu, Fe und Al. Als anorganische Metallphosphate mit der allgemeinen

15

25

Die Zugabemenge der anorganischen Metallphosphate richtet sich nach der Absorption des daraus hergestellten Polymers im Bereich 400 bis 700 nm (die Transparenz soll möglichst wenig beeinträchtigt werden) und der Absorption im Bereich von 700 bis 1500 nm (je höher die Absorption, desto geringer die Zugabemenge) und ist gegebenenfalls in Vorversuchen zu ermitteln. Im allgemeinen haben sich abhängig von der Werkstoffdicke und von zulässigen Farbveränderungen (diese hängen von dem jeweiligen Einsatzgebiet ab) Zugabemengen von 0,0002 bis 2 Gew.-% anorganisches Metallphosphat, bezogen auf den fertigen thermoplastischen, polymeren Werkstoff, als geeignet erwiesen. Eine bevorzugte Zugabemenge liegt im Bereich von 0,001 bis 0,1 Gew.-%.

Sollen die anorganischen Metallphosphate in Form von natürlich vorkommenden Mineralien eingesetzt werden, müssen diese erst aufgemahlen werden. Das anorganische Metallphosphat hat bevorzugt Kristallitgrößen (gemessen nach Scherrer) von 0,005 bis 5 μ m, besonders bevorzugt von 0,001 bis 2 μ m.

Zur Herstellung der anorganischen Metallphosphate Me_x(PO₄)_y(OH)_z werden Lösungen des oder der jeweiligen Metallionen und eine Lösung der jeweiligen PO₄-Komponente in wässrigem Medium zur Ausfällung gebracht. Hierbei sind abhängig von der herzustellenden Verbindung in bekannter Weise pH-Wert, Temperatur, Zugabegeschwindigkeit, Zugabekonzentrationen und Zugabereihenfolge einzustellen. Als Metallionlösungen können z.B. entsprechende Lösungen der Sulfate, Chloride, Nitrate, Hydroxide oder Oxide eingesetzt werden. Geeignete Lösungen für die PO₄-Komponente sind z.B. die Phosphorsäure oder

15

25

deren lösliche Salze (wie Alkali- oder Erdalkaliphosphate). Weiterhin können zur Ausbildung der gewünschten Verbindung die Produkte hydrothermal (Erhitzen der wässrigen Fällsuspension auf Temperaturen > 100°C bei erhöhtem Druck) behandelt und/oder in getrocknetem Zustand thermisch behandelt werden.

Die Zugabe des anorganischen Metallphosphates zum Polymer kann zu verschiedenen Zeitpunkten der Thermoplast-Herstellung erfolgen, nämlich vor, während und nach der Polymerisationsreaktion. Bei der Polyesterherstellung wird das anorganische Metallphosphat bevorzugt in Form einer Suspension (z.B. in einem inerten Lösungsmittel oder einem Reaktionspartner) zugegeben. Beispielsweise kann bei der Polyalkylenterephthalat-Synthese eine Suspension des anorganischen Metallphosphats in Monoethylenglykol (bzw. in Propandiol oder Butandiol) zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktion zugegeben werden. Insbesondere bei der Polyalkylenherstellung ist es auch möglich, das anorganische Metallphosphat in Form eines (separat gefertigten) hochkonzentrierten Compounds während der Schmelzecompoundierung (z.B. vor der Extrusion zu Granulat oder Vorformlingen) zuzugeben.

Die Verwendung finden die thermoplastischen, eine oder mehrere anorganische Metallphosphate enthaltenden polymeren Werkstoffe überall dort, wo thermoplastische, polymere Werkstoffe durch Erwärmung mittels IR-Strahlung erweicht und anschließend einer formgebenden Weiterverarbeitung unterzogen werden. Insbesondere bei der Herstellung von Vorformlingen, deren Erwärmung mit IR-Strahlung und anschließender Verarbeitung zu Gebrauchsgegenständen (z.B. Verpackungsmittel) werden die erfindungsgemäßen Werkstoffe verwendet. Bei PET erfolgt die Erwärmung mittels IR-Strahlung typischerweise auf eine Temperatur von 90 bis 120 °C, bevorzugt von 100 bis 110 °C. Für andere thermoplastische Polymere sind je nach Glastemperatur und Schmelztemperatur entsprechend solche Erwärmungstemperaturen zu wählen, bei denen die anschließende formgebende Weiterverarbeitung dieser Polymere technisch realisiert werden kann.

Der Gegenstand der Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1: Herstellung der Verbindung Cu₂PO₄OH

- 100 g CuSO₄ x 5 H₂O wurden in ca. 400 ml heißem Wasser (T = 80 ± 5 °C) und 105 g Na₃PO₄ x 12 H₂O in ca. 600 ml heißem Wasser (T = 80 ± 5 °C) gelöst. Anschließend wurde die Na-Phosphat-Lösung unter kräftigem Rühren langsam und kontinuierlich zur Cu-Sulfat-Lösung gegeben. Es wurde 120 Minuten bei 80 °C nachgerührt.
- Das erhaltene Produkt wurde abfiltriert und bis zu einer Filtratleitfähigkeit < 100 µS/cm gewaschen. Danach wurde der Filterkuchen mit einem Dissolver in Wasser eindispergiert und in einem Laborsprühturm getrocknet. Das trockene Produkt hatte eine gut ausgebildete Kristallstruktur (siehe Figur 3).

Beispiel 2: Herstellung der Verbindung Cu₂PO₄OH (hydrothermal)

- 100 g CuSO₄ x 5 H₂O wurden in ca. 400 ml heißem Wasser (T = 80 \pm 5 °C) und 105 g Na₃PO₄ x 12 H₂O in ca. 600 ml heißem Wasser (T = 80 \pm 5 °C) gelöst. Anschließend wurde die Na-Phosphat-Lösung unter kräftigem Rühren langsam und kontinuierlich zur Cu-Sulfat-Lösung gegeben. Es wurde 120 Minuten bei 80 °C nachgerührt.
- Die erhaltene Fällsuspension wurde anschließend im Autoklaven für 2 Stunden auf eine Temperatur von 180 °C erhitzt, wobei sich ein Druck von 10 bar einstellte. Danach wurde das Produkt abfiltriert, bis zu einer Filtratleitfähigkeit < 100 μS/cm gewaschen, mit einem Dissolver in Wasser eindispergiert und in einem Laborsprühturm getrocknet. Das Produkt hat eine gut ausgebildete Kristallstruktur (siehe Figur 4).

10

15

20

25

Beispiel 3: Absorptionspektrum von Cu₂PO₄OH

Es wurde 1,0 g des in Beispiel 1 hergestellten Kupferphosphates Cu₂PO₄OH mit 1,0 I eines Alkydharzbindemittels (DSM AD-9) gemischt. Von dieser Mischung wurde ein Absorptionspektrum im Wellenlängenbereich von 400 bis 2000 nm aufgenommen (siehe Figur 1). Aus dem Spektrum ist ersichtlich, dass das erfindungsgemäße Metallphosphat im für die IR-Strahlungserwärmung relevanten Bereich von 700 bis 1600 nm eine deutlich erhöhte Absorption mit einem Maximum bei 1150 nm aufweist.

Beispiel 4: Energieaufnahme von Cu₂PO₄OH in PET bei Bestrahlung mit einem IR-Strahler im Vergleich zu reinem PET und PET mit Carbon Black.

Das in Beispiel 1 hergestellte Kupferphosphat wurde in einer Konzentration von 0.01 %, bezogen auf den Kunststoff, in Polyethylenterephthalat mittels eines Extruders eingearbeitet. Die Schmelze wurde zu Plättchen von 9 mm Schichtdicke spritzgegossen. Von den Plättchen wurden Transmissionsspektren mit einem Spektrometer im Bereich von 400 bis 1600 nm aufgenommen.

Figur 2 zeigt zum einen die von einer IR-Lampe bei einer Strahlungstemperatur von 2450 K abgegebene Energie (Kurvenzug 1) und zum anderen die entsprechenden wellenlängenabhängigen Energieaufnahmen verschiedener Prüfplättchen (Kurven 2 bis 4) bei Bestrahlung mit dieser Strahlungsquelle. Die erfindungsgemäße Formulierung (Kurve 4) weist im sichtbaren Bereich (400 bis 700 nm) eine deutlich geringere Absorption und somit geringeres Trübungs- bzw. Färbungspotential auf als die dem Stand der Technik entsprechende Vergleichsprobe (Kurve 3). Im NIR-Bereich (800 bis 1600 nm) hingegen ist die deutlich erhöhte Strahlungsaufnahme der erfindungsgemäßen Formulierung und somit bessere Energieausbeute im Erwärmungsprozess im Vergleich zu reinem PET (Kurve 2) und zur Vergleichsprobe (Kurve 3) erkennbar.

Patentansprüche

5

- 1. Thermoplastische, polymere Werkstoffe mit hoher IR-Absorption, enthaltend mindestens ein anorganisches Metallphosphat der allgemeinen Formel Me_x(PO₄)_y(OH)_z, wobei Me aus einem oder mehreren Elementen der Gruppe Cu, Fe, Mn, Sb, Zn, Ti, Ni, Co, V, Mg, Bi, Be, Al, Ce, Ba, Sr, Na, K, Ge, Ga, Ca, Cr, In oder Sn besteht, und wobei x und y ganze Zahlen sind und x = (1 ... 18), y = (1 ... 12) und z = (0,2 ... 10) und das anorganische Metallphosphat gegebenenfalls noch Kristallwasser enthalten kann.
- Thermoplastische, polymere Werkstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen oder mehrere der Kunststoffe Polyester, Polyalkylene, Vinylpolymere, Polyamide, Polyacetale, Polyacrylate, Polycarbonate, Polystyrole, Polyurethane, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS), Halogenhaltige Polyalkylene, Polyarylenoxide oder Polyarylensulfide enthalten.
- 3. Thermoplastische, polymere Werkstoffe nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen oder mehrere der Kunststoffe Polyethylenterephthalat (PET), Polytrimethylenterephthalat (PTT), Polybutylenterephthalat (PBT), Polyethylennaphthalat (PEN), Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC) oder Polymethylmethacrylat (PMMA) enthalten.
- 20 4. Thermoplastische, polymere Werkstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass für die allgemeine Formel $Me_x(PO_4)_y(OH)_z$ gilt: x = (1 ... 5), y = (1 ... 4) und z = (0,2 ... 5).
- 5. Thermoplastische, polymere Werkstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als anorganische Metallphosphate mit der allgemeinen Formel Me_x(PO₄)_y(OH)_z eingesetzt werden: Cu₂PO₄OH, Cu₃(PO₄)(OH)₃ Cu₃(PO₄)(OH)₃, Cu₅(PO₄)₂(OH)₄, CuFe₂(PO₄)₂(OH)₂ (Cu,Zn)₂ZnPO₄(OH)₃·2(H₂O), (Cu,Zn)₅Zn(PO₄)₂(OH)₆·(H₂O), Cu₃Al₄(PO₄)₃(OH)₉·4(H₂O),

10

20.

 $\begin{array}{ll} (Zn,Cu)Al_6(PO_4)_4(OH)_8\cdot 4(H_2O), & CuFe_6(PO_4)_4(OH)_8\cdot 4(H_2O), \\ CaCu_6[(PO_4)_2(PO_3OH)(OH)_6]\cdot 3(H_2O) \ oder \ Cu_2Mg_2(PO_4)_2(OH)_2\cdot 5(H_2O). \end{array}$

- Thermoplastische, polymere Werkstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabemenge der anorganischen Metallphosphate 0,0002 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den fertigen thermoplastischen, polymeren Werkstoff, beträgt.
- 7. Thermoplastische, polymere Werkstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabemenge der anorganischen Metallphosphate 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf den fertigen thermoplastischen, polymeren Werkstoff, beträgt.
- Thermoplastische, polymere Werkstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Metallphosphat nach Scherrer gemessene Kristallitgrößen von 0,005 bis 5 μm aufweist.
- Thermoplastische, polymere Werkstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
 dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Metallphosphat nach
 Scherrer gemessene Kristallitgrößen von 0,001 bis 2 μm aufweist.
 - 10. Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen, polymeren Werkstoffen mit anorganisches mindestens ein enthaltend IR-Absorption, hoher $Me_x(PO_4)_v(OH)_z$, dadurch Formel allgemeinen Metallphosphat der gekennzeichnet, dass Lösungen des jeweiligen Metallions, bzw. der jeweiligen Metallionen, und eine Lösung der jeweiligen PO₄-Komponente in wässrigem Medium zur Ausfällung gebracht werden, das erhaltene Produkt getrocknet und in einen thermoplastischen, polymeren Kunststoff eingearbeitet wird.
 - 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als
 Metallionlösung entsprechende Lösungen der Sulfate, Chloride, Nitrate,
 Hydroxide oder Oxide eingesetzt werden.

10

- 12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösung für die PO₄-Komponente Phosphorsäure oder Lösungen deren löslicher Salze, wie Alkali- oder Erdalkaliphosphate, eingesetzt werden.
- 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass zur Ausbildung des gewünschten Metallphosphates die Fällungsprodukte hydrothermal behandelt und/oder in getrocknetem Zustand thermisch behandelt werden.
- 14. Verwendung der in den Ansprüchen 1 bis 9 beschriebenen thermoplastischen, polymeren Werkstoffe in Verfahren, bei denen thermoplastische, polymere Werkstoffe durch Erwärmung mittels IR-Strahlung erweicht und anschließend einer formgebenden Weiterverarbeitung unterzogen werden.
- 15. Verwendung der in den Ansprüchen 1 bis 9 beschriebenen thermoplastischen, polymeren Werkstoffe bei der Herstellung von Vorformlingen, die mittels IR-Strahlung erwärmt und anschließend zu Gebrauchsgegenständen und Verpackungsmitteln verarbeitet werden.

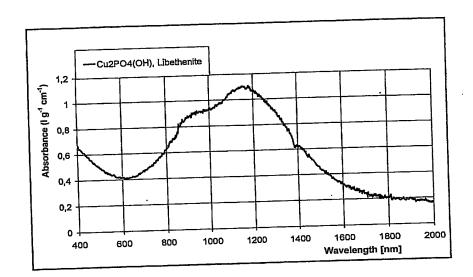
Zusammenfassung

5

Beschrieben werden thermoplastische, polymere Werkstoffe mit hoher IR-Absorption, enthaltend mindestens ein anorganisches Metallphosphat der allgemeinen Formel $Me_x(PO_4)_y(OH)_z$, wobei Me aus einem oder mehreren Elementen der Gruppe Cu, Fe, Mn, Sb, Zn, Ti, Ni, Co, V, Mg, Bi, Be, Al, Ce, Ba, Sr, Na, K, Ge, Ga, Ca, Cr, In oder Sn besteht, und wobei x und y ganze Zahlen sind und $x = (1 \dots 18)$, $y = (1 \dots 12)$ und $z = (0,2 \dots 10)$ und das anorganische Metallphosphat gegebenenfalls noch Kristallwasser enthalten kann.

Figur 1:

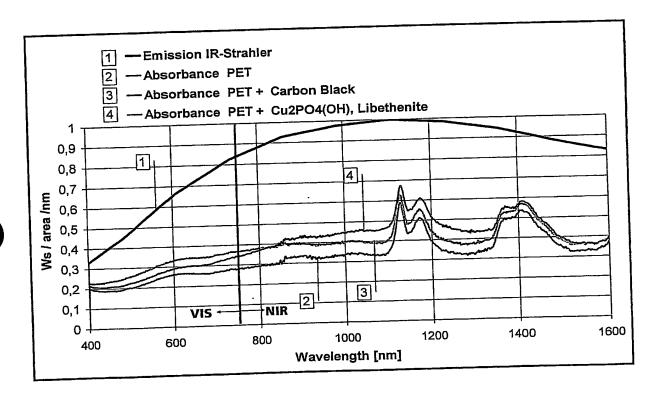
Absorptionsspektrum von Cu₂PO₄OH in Alkydharzbindemittel (Konzentration 1 g pro l)



Figur 2:

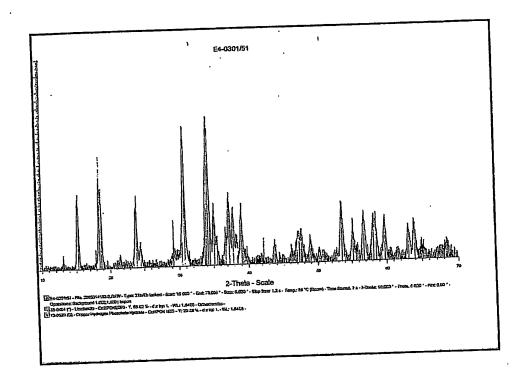
Energieaufnahme von Polyester (PET) im Vergleich zur abgestrahlten Energie einer IR-Lampe.

- 1. Emission einer IR Lampe mit einer Strahlungstemperatur von 2450 K
- 5 2. PET ohne IR Absorber
 - 3. PET mit 15 ppm (0,0015 Gew.-%) IR-Absorber Carbon Black (Stand der Technik)
 - 4. PET mit 100 ppm (0;01 Gew.-%) Cu₂PO₄(OH)



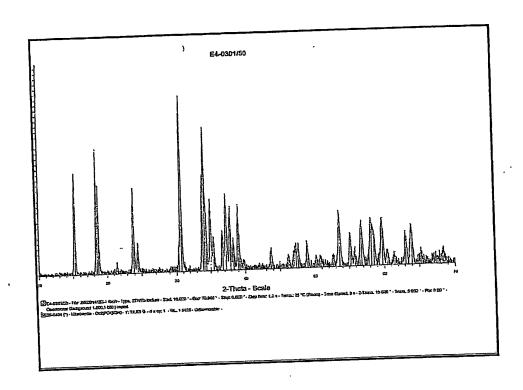
15

Figur 3: Röntgendiffraktogramm von Cu₂PO₄OH, hergestellt nach Beispiel 1



K:\anmelde\OZ03063.doc

Figur 4: Röntgendiffraktogramm von Cu₂PO₄OH, hergestellt nach Beispiel 2:



Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/013441

International filing date: 26 November 2004 (26.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE

Number: 103 56 334.2

Filing date: 28 November 2003 (28.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 09 March 2005 (09.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)

